

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Dezember 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/096842 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 4/00 (74) Anwälte: MÜLLER, Enno usw.; Rieder & Partner, Corneliusstrasse 45, 42329 Wuppertal (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05970 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2002 (31.05.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 26 516.6 30. Mai 2001 (30.05.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SCHÜMANN SASOL GMBH [DE/DE]; Worthdamm 13-27, 20457 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MATTHÄI, Michael [DE/DE]; Matthias-Claudius-Str. 57, 24558 Henstedt-Ulzburg (DE). HILDEBRAND, Günter [DE/DE]; Breitscheidstrasse 12, 06729 Rehmsdorf (DE). SCHULZE-TRAUTMANN, Helmuth [DE/DE]; Ap-puhnstr. 18, 22609 Hamburg (DE). BUTZ, Thorsten [DE/DE]; Hohenwischer Str. 145, 21129 Hamburg (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROCRYSTALLINE PARAFFIN-

(54) Bezeichnung: MIKROKRISTALLINES PARAFFIN

(57) Abstract: The invention relates to a novel and completely synthetic microcrystalline paraffin, said paraffin being obtained in a simple manner and with a high yield by the catalytic hydromerisation of paraffin FT comprising 20 to 105 carbon atoms. Said paraffins can be pasty to solid at room temperature and have a higher percentage of iso-paraffins than n-paraffins. Since they do not contain aromatic compounds they are particularly suitable for use in the pharmaceutical, cosmetic and food industries.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein neues, vollsynthetisches, mikrokristallines Paraffin beschrieben, das durch katalytische Hyd-roisomerisierung von FT-Paraffinen mit 20 bis 105 Kohlenstoffatomen auf einfache Weise und mit hohen Ausbeuten erhalten werden kann. Sie sind bei Raumtemperatur pastös bis fest und haben einen höheren Anteil an iso-Paraffine als an n-Paraffinen. Sie enthalten keine Aromaten. Daher eignen sie sich insbesondere für pharmazeutische und kosmetische Anwendungen sowie in der Lebensmit-telindustrie.

WO 02/096842 A2

Mikrokristallines Paraffin

Die Erfindung betrifft ein mikrokristallines Paraffin, seine Herstellung und seine Verwendung.

Herkömmliches, aus Erdöl gewonnenes mikrokristallines Paraffin (auch als Mikrowachse bekannt) besteht aus einem Gemisch gesättigter, bei Raumtemperatur fester Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlängenverteilung von C_{25} bis C_{80} .

Die mikrokristallinen Paraffine enthalten neben n-Alkanen vielfach verzweigte iso-Alkane und alkylsubstituierte Zyклоalkane (Naphthene) sowie - wenn auch in der Regel geringe - Anteile an Aromaten. Der Gehalt an iso-Alkanen und an Naphthenen bewegt sich zwischen 40 und 70 % bestimmt nach EWF-Standard Test Method for Analysis of Hydrocarbonwax by Gaschromatography. Die mengenmäßige Dominanz der iso-Alkane (und der Naphthene) bedingt ihre mikrokristalline Struktur.

Der Erstarrungsbereich liegt zwischen 50 und 100 ° C nach DIN ISO 2207. Die Nadelpenetration weist Werte zwischen 2×10^{-1} und 160×10^{-1} mm nach DIN 51579 auf. Der Erstarrungspunkt und die Nadelpenetration werden verwendet um unter den mikrokristallinen Paraffinen zu unterscheiden zwischen plastischen und harten mikrokristallinen Paraffinen. Weichplastische mikrokristalline Paraffine (sogenannte Petrolate) sind zügig mit stark ausgeprägtem Klebevermögen, und sie weisen Erstarrungspunkte von 65 bis 70 ° C und Penetrationswerte von 45 bis 160×10^{-1} mm auf. Die Ölgehalte liegen zwischen 1 und 15 %. Plastische mikrokristalline Paraffine sind leicht formbar und knetbar und haben Erstarrungspunkte zwischen 65 und 80 ° C und Penetrationswerten von 10 bis 30×10^{-1} mm. Die Ölgehalte können bis zu 5 % betragen. Die harten mikrokristallinen Paraffine sind zähhart und schwachklebend mit Erstarrungspunkten von 80 bis 95 ° C und Penetrationswerten 2 bis 15×10^{-1} mm. Die Ölgehalte betragen maximal 2% (siehe

Ullmanns Enzyklopädie of Industrial Chemistry, VCH-Verlagsgesellschaft 1996).

Mikrokristalline Paraffine besitzen eine hohe Molmasse und damit hohe Siedepunkte. Sie werden bislang aus den Rückständen von Vakuum-Destillation von Erdöl, insbesondere bei der Schmierölgewinnung (Rückstandswachse), sowie aus Ausscheidungen des Erdöls bei seiner Förderung, seinem Transport und seiner Lagerung gewonnen, und zwar in technologisch sehr aufwendigen und kostenintensiven Verfahren mit mehreren Stufen, zum Beispiel Entasphaltierung, Lösungsmittlextraktion, Entparaffinierung, Entölung und Raffination. Die entölten mikrokristallinen Paraffine enthalten als Verunreinigung Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen. Sie sind demzufolge nicht ganz geruchlos und weisen eine dunkelgelbe bis dunkelbraune Farbe auf. Die deshalb erforderliche Raffination erfolgt in Abhängigkeit von der späteren Verwendung durch Bleichung (technische Anwendungen) oder durch Hydorraffination (Anwendungen in der Lebensmittel- sowie Pharma-Industrie).

Mikrokristalline Paraffine werden überwiegend als Mischungskomponente in Paraffin- bzw. Wachsmischungen eingesetzt. Der Einsatz erfolgt aber meist in Bereichen bis 5 %. Dabei sollen vor allem Härte und Schmelzpunkt dieser Mischungen erhöht sowie Flexibilität und Ölbindigkeit verbessert werden. Typische Anwendungen sind zum Beispiel die Herstellung von Wachsen zum Imprägnieren, Beschichten und Kaschieren für die Verpackungs- und Textilindustrie, von Heißsiegel- und Schmelzklebstoffen sowie von pharmazeutischen und kosmetischen Produkten, einschließlich Kaugummi. Weiterhin werden sie bei Verguss- und Kabelmassen sowie allgemein bei Kunststoffen verwendet aber auch in der Kerzen-, Gummi- und Reifenindustrie sowie in Pflege-, Gleitschutz- und Korrosionsschutzmitteln.

Aus der DE 69 418 388 T2 ist eine Hydroisomerisierung von bei Raumtemperatur festen n-Paraffinen mit mehr als 15 C-Atomen unter Verwendung eines Katalysa-

tors auf der Basis eines Metalls der Gruppe VIII, insbesondere Platin, und einem Bor-Silikat mit einer Struktur von β -Zeolithen zu Produkten beschrieben, die zur Herstellung von Schmierölen geeignet sind. (Seite 1)

5 Konkret wurden folgende Zeolithe genannt: Omega-Zeolith, ZSN-5, X-Zeolith, Y-Zeolith sowie weitere Zeolithe.

10 In der DE 695 15 959 T2 wird die Hydroisomerisierung von wachshaltigen Einsatzmaterialien zu Produkten beschrieben, die sich zur Herstellung von Schmierölen eignen. Dabei wird eine Temperatur von 270° bis 360°C und ein Druck von 500 bis 1.500 psi bzw. von 3,44 MPa bis 10,36 MPa angewendet. Der Katalysator basiert auf einer katalysierenden Metall-Komponente auf porösem, hitzebeständigem Metalloxyd-Träger (siehe Seite 2, Absatz 1), insbesondere auf 0,1 bis 5
15 Gew.-% an Platin auf Aluminiumoxid oder Zeolithen, wie z.B. Offretit, Zeolith X, Zeolith Y, ZSM -5, ZSM-2 usw. (siehe Seite 3, Mitte). Das zu isomerisierende Einsatzmaterial kann jedes Wachs oder wachshaltige Material sein, insbesondere auch ein Fischer-Tropsch-Wachs (siehe Seite 5, Mitte). Der Wasserstoff wird
20 dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 1.000 bis 10.000 SCF/bbl zugeführt und das Wachs mit 0,1 bis 10 LHSV (siehe Seite 6, Mitte). Das Isomerisierungsprodukt ist flüssig (siehe Seite 7, Zeile 7). Es kann durch Destillation fraktioniert werden oder durch Behandlung mit Lösungsmitteln, z.B. mit einem MEK/Toluol-Gemisch (siehe Seite 7, letzter Absatz).
25

30 Das gesamte flüssige Produkt aus der Isomersierungsanlage wird vorteilhafter in einer zweiten Stufe bei milden Bedingungen unter Verwendung des Isomerisierungskatalysators auf der Basis eines Edelmetalls der Gruppe VIII sowie einem hitzebeständigen Metalloxyd behandelt, um PNA und andere Verunreinigungen in dem Isomerisat zu reduzieren und somit ein Öl mit verbesserter Tageslichtbeständigkeit zu ergeben (siehe Seite 8, Absatz 2). Unter milden Bedingungen sind zu
35 verstehen: Eine Temperatur im Bereich von etwa 170° bis 270°C, ein Druck von

etwa 300 bis 1.500 psi, eine Wasserstoffgasrate von etwa 500 bis 1000 SCF/bbl und eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,25 bis 10 vol./vol./Std.

5 In der DE 38 72 851 T2 ist die Herstellung eines Mitteldestillatsbrennstoffes aus einem Paraffin-Wachs, insbesondere einem FT-Wachs (siehe Anspruch 2) beschrieben, bei dem das Wachs unter Hydroisomerisierungs-Bedingungen in Gegenwart eines bestimmten Katalysators auf der Basis eines Metalls der VIII. Gruppe, insbesondere Platin (Anspruch 12), und Aluminium-Oxid als Trägermaterial mit Wasserstoff behandelt wird, so dass ein Mitteldestillat-Produkt und ein
10 Sumpf-Produkt mit einem anfänglichen Siedepunkt oberhalb von 371°C erhalten wird (siehe Anspruch 1), insbesondere eine Schmierölfraction mit niedrigem Fließpunkt (siehe Anspruch 5). Das Wachs wird dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 0,2 bis 2 V/V zugeführt. Der Wasserstoff wird dem Reaktor
15 mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,089 bis 2,67 m³ H₂ pro 1l Wachs zugeführt. Der Katalysator hat auf die Umwandlung einen entscheidenden Einfluss. Basiert er auf Platin und einem β -Zeolithen mit einem Porendurchmesser von etwa 0,7nm, so wird nicht die erwünschte Umwandlung zu einem Mitteldestillat-
20 produkt beobachtet, insbesondere bei abnehmender Temperatur auf 293,9°C. (siehe Beispiel 3).

25 Demgegenüber beschäftigt sich die Erfindung mit der Aufgabe ein neuartiges mikrokristallines Paraffin, ein Verfahren zu seiner Herstellung und eine Verwendung dieses mikrokristallinen Paraffins anzugeben.

30 Diese Aufgabe ist zunächst und im Wesentlichen beim Gegenstand des Anspruches 1 (Produkt) bzw. des Anspruches 5 (Verfahren) bzw. des Anspruches 10 (Verwendung) gelöst. Hierbei ist darauf abgestellt, dass das mikrokristalline Paraffin, herstellbar durch katalytische Hydroisomerisierung bei Temperaturen oberhalb von 200 ° C, aus Fischer-Tropsch-Synthese enthaltenen Paraffinen (FT-
35 Paraffinen) mit einer C-Kettenlängenverteilung im Bereich von C₂₀ bis C₁₀₅ gege-

ben ist. Überraschend hat sich herausgestellt, dass ein solches mikrokristallines Paraffin frei von Naphthenen und Aromaten ist. Weiter ist überraschend, dass trotz Isomerisierung eine Kristallinität erhalten geblieben ist. Eine kontinuierliche Herstellung mit definierten Eigenschaften ist ermöglicht. Es ist ein als Mikrowachs zu bezeichnendes Produkt im niedrigen und hohen Erstarrungsbereich bereitgestellt. Eine kontinuierliche oder diskontinuierliche katalytische Hydroisomerisierung von Fischer-Tropsch-Paraffinen (FT-Paraffinen) kann durchgeführt werden. Hinsichtlich FT-Paraffinen als solchen ist insbesondere auf die Ausführungen von A. Kühnle in Fette. Seifen. Anstrichmittel, 84. Jahrgang, Seiten 156 ff." Fischer-Tropsch-Wachse Synthese, Struktur, Eigenschaften und Anwendungen" zu verweisen. Kurzgefasst handelt es sich bei den FT-Paraffinen um Paraffine, die nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren auf bekanntem Wege aus Synthesegas (CO und H₂) in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden. Sie stellen die am höchsten siedende Fraktion des Kohlenwasserstoff-Gemisches dar. Es entstehen dabei im Wesentlichen langkettige, wenig verzweigte Alkane, die frei von Naphthenen und Aromaten sowie von Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen sind.

Solche FT-Paraffine mit einem hohen Anteil an n-Paraffinen und einer C-Kettenlänge im Bereich von C₂₀ bis C₁₀₅ werden nach dem hier beschriebenen Verfahren zu hochschmelzenden, mikrokristallinen Paraffinen mit einem hohen Anteil an iso-Paraffinen umgewandelt.

Das mikrokristalline Paraffin ist gemäß dem Verfahrens-Aspekt der Erfindung durch katalytische Isomerisierung wie folgt herstellbar:

A. Einsatz von FT-Paraffin als Ausgangsmaterial

- a) mit einer C-Kettenlänge im Bereich von C₂₀ bis C₁₀₅,
- b) vorzugsweise mit einem Erstarrungspunkt im Bereich von 70 bis 105°C, insbesondere ca. 70, 80, 95 oder 105 ° C nach DIN ISO 2207,

- c) einer Penetration bei 25° C von 1 bis 15;
- d) einem Verhältnis von iso- zu n-Alkanen von 1 : 5 bis 1 : 11

5

B. Verwendung eines Katalysators, vorzugsweise in Form von Extrudaten, Kugeln, Tabletten, Granulaten oder Pulvern, zweckmäßigerweise auf der Basis von

10

- a) 0,1 bis 2,0, insbesondere 0,4 bis 1,0 MA.-%, bezogen auf den bei 800°C geglühten Katalysator, an hydrierendem Metall der achten Nebengruppe, insbesondere Platin, sowie
- b) eines Trägermaterials aus einem Zeolithen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 0,5 bis 0,8 nm (5,0 bis 8,0 Å),

15

C. Anwendung einer Prozess-Temperatur von mehr als 200, insbesondere von 230 bis 270°C,

20

D. Anwendung eines Drucks von 2,0 bis 20,0, insbesondere von ca. 3 bis 8 MPa in Gegenwart von Wasserstoff und einem Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 100 : 1 bis 1000 : 1, insbesondere etwa 250 : 1 bis 600 : 1 Nm³ / m³.

25

Zweckmäßigerweise ist der Belastung des Reaktors mit dem FT-Paraffin im Bereich von 0,1 bis 2,0, insbesondere mit 0,2 bis 0,8 v/v . h (Volumen FT-Paraffin pro Volumen des Reaktors innerhalb einer Stunde).

30

Die Ausbeute an Hydroisomerisaten liegt zwischen 90 und 96 Ma%, bezogen auf das jeweils eingesetzte FT-Paraffin. Die erhaltenen Hydroisomerisate enthielten in Bezug auf niedrig schmelzende Alkane noch Alkane in C-Kettenlängenbereich <=

35

C₂₀ bis zu 5 % (in der Regel bis zu 3%). Diese Alkane konnten problemlos durch Vakuum-Destillation mit Wasserdampf abgetrennt werden.

Der eingesetzte Katalysator ist bevorzugt auf Basis eines β -Zeoliths gebildet.

5

10

15

Vorzugsweise wird die katalytische Hydroisomerisierung der FT-Paraffine kontinuierlich in einem Durchflussreaktor mit einem fest angeordneten Katalysator, insbesondere in Form von Extrudaten, Kugeln oder Tabletten durchgeführt, wobei der Reaktor, wenn er, wie bevorzugt, senkrecht ausgerichtet ist sowohl von oben nach unten als auch von unten nach oben durchströmt werden kann. Das Verfahren kann aber auch diskontinuierlich in z.B. einem Rührautoklaven in einem Batch-Verfahren durchgeführt werden, wobei der Katalysator in einem durchlässigen Netz enthalten ist oder fein verteilt als Granulat oder Pulver im FT-Paraffin eingesetzt ist. Die Prozess-Parameter des kontinuierlich sowie des diskontinuierlichen Verfahrens sind gleich.

20

Die erfindungsgemäß erhaltenen mikrokristallinen Paraffine haben folgende Eigenschaften:

25

30

Verglichen mit den eingesetzten FT-Paraffinen haben sie niedrigere Erstarrungspunkte und enthalten neben n-Alkanen einen hohen, insbesondere höheren Gewichtsanteil an iso- als an n-Alkanen. Der Anteil an n- bzw. iso-Alkanen wird durch die Gaschromatografie bestimmt. Der durch die Hydroisomerisierung erreichte erhöhte Isomerisierungsgrad findet seinen Ausdruck in erhöhten Penetrationswerten, einem verringerten Kristallisationsgrad und einer abgesenkten Schmelzenthalpie. Außerdem weisen diese Produkte eine pastöse bis zähklebrige Konsistenz auf bei etwas krümeliger Erscheinungsform.

35

Der Kristallisationsgrad wird durch eine Röntgenbeugungsanalyse festgestellt. Er bezeichnet den kristallinen Anteil im erhaltenen Produkt im Verhältnis zu dem

amorphen Anteil. Die amorphen Anteile führen zu einer anderen Beugung der Röntgenstrahlen als die kristallinen Anteile. Die Nadelpenetration bei 25 ° C bei den erfindungsgemäßen Produkten ist im Bereich von 20 bis 160, gemessen nach DIN 51579. Die erhaltenen Produkte sind bei 20 ° C fest, in dem Sinne, dass sie nicht verlaufen.

Der kristalline Anteil ist insbesondere wie folgt verringert: Während beim Einsatzgut ein kristalliner Anteil in einer Bandbreite von 60 bis 75 % auftritt, ist beim Hydroisomerisat ein solcher von 30 bis 45 % zu beobachten. Insbesondere im Bereich von 35 bis 40 (36, 37, 38, 39)%.

Die kristallinen Anteile und die amorphen Anteile werden durch die genannten Röntgenbeugungsanalyse jeweils in MA.-% angegeben.

Die erfindungsgemäß aus FT-Paraffinen hergestellten mikrokristallinen Paraffine haben physikalische und stoffliche Eigenschaften, die denen von mikrokristallinen Paraffinen auf Erdölbasis (Mikrowachse) ähnlich bzw. vergleichbar sind.

Die durch katalytische Hydroisomerisierung hergestellten mikrokristallinen Paraffine können auch mit einem Lösungsmittel entölt werden. Hiermit ist jedoch nicht ausgesagt, dass die beschriebenen Hydroisomerisierungsprodukte einen Gehalt an herkömmlichem Öl aufweisen. Es werden jedenfalls aber sehr kurzkettige n- bzw. iso-Alkane entfernt. Bei Verwendung eines Lösungsmittelgemischs von Dichloräthan : Toluol von 95 : 5 Volumenteilen und einem Produkt-Lösemittelverhältnis von 1 : 3,6 Teilen bei 22 ° C wird ein entöltes mikrokristallines Paraffin in einer Ausbeute von 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Hydroisomerisat, erhalten. Es hat folgende Eigenschaften Es hat folgende Eigenschaften:

- Nadelpenetration: von 1×10^{-1} bis 7×10^{-1} , insbesondere 3×10^{-1} bis 6×10^{-1} mm, bestimmt nach DIN 51579,

- Ölgehalt: 1,0 bis 2 Gew.-% insbesondere 1,2 bis 1,6 Gew.-%, bestimmt durch MIBK nach modifizierter ASTM D 721/87
- Erstarrungspunkt: ca. 60 bis ca. 95°C, insbesondere 70 bis 85 °C, bestimmt nach DIN ISO 2207.

5

Durch die Entfernung des Öls wurde also aus dem mittelharten Produkt ein hartes Produkt, wenn man es mit den Typen auf Erdölbasis vergleicht. Dann ist das entölte Hydroisomerisat mit den härtesten Typen auf Erdölbasis vergleichbar.

10

Aufgrund seiner Eigenschaften kann das erfindungsgemäß hergestellte mikrokristalline Hydroisomerisat sowie das entsprechende entölte mikrokristalline Hydroisomerisat wie ein Mikrowachs verwendet werden (siehe Einleitung). Insbesondere kann das erhaltene Hydroisomerisat auch oxidiert werden. Es werden oxidierte Produkte erhalten, die nach Schmelzbereich und Oxidationsgrad unterschieden und vor allem als Korrosionsschutzmittel und als Hohlraum- und Unterbodenschutzmittel für Kraftfahrzeuge eingesetzt werden. Sie werden darüber hinaus in Emulsionen als Pflege- und Trennmittel und als Additiv für Druck- und Kohlepapierfarbmassen verwendet.

20

25

Die Säure- und Estergruppen, die statistisch über Kohlenwasserstoffketten verteilt sind, können mit anorganischen oder organischen Basen zu in Wasser dispergierfähigen Formulierungen umgesetzt werden (Emulgierwachse) und führen zu Produkten mit sehr guter Metallhaftung.

30

Weitere Anwendungsgebiete sind die Herstellung von Imprägnierungs-, Beschichtungs- und Kaschierwachsen für die Verpackungs- und Textilindustrie Heißsiegel- und Schmelzklebstoffen als Blendkomponente in Kerzen und anderen Wachswaren in Wachsmischungen für Malkreiden, Fußboden- und Autopflegemitteln sowie für die Dentaltechnik und die Pyrochemie.

35

Sie sind ferner Bestandteil von Lichtschutzwachsen für die Reifenindustrie elektrischen Isoliermaterialien Gerüst- und Modellwachsen für die Feingussindustrie sowie Wachsformulierung für die Sprengstoff-, Munition- und Treibstatztechnik.

5 Weiterhin eignen sich derartige Produkte als Trennmittel bei der Verpressung von Holz-, Span- und Faserplatten bei der Herstellung von Keramikteilen und aufgrund ihres Retentionsvermögens zur Herstellung lösemittelhaltiger Pflegemittel, Schleif- und Polierpasten sowie als Mattierungsmittel für Lacke.

10 Weiterhin können diese Produkte zur Rezeptierung von Klebwachsen, Käsewachsen, kosmetischen Präparaten, Kaugummigrundlagen, Guss- und Kabelmassen, sprühfähigen Schädlingsbekämpfungsmitteln, Vaseline, künstlichen Kaminscheiten, Gleitmitteln und Schmelzklebstoffen eingesetzt werden.

15 Eine Prüfung auf Lebensmittelechtheit wird beispielweise nach FDA, § 175. 250 vorgenommen.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im Einzelnen erläutert.

25 Beispiel 1:

Ein FT-Paraffin mit einem Erstarrungspunkt bei 97 ° C wurde mit Wasserstoff bei einem Druck von 5 MPa (50 bar), einer Temperatur von 270 ° C und einem v/vh-Verhältnis von 0,3 katalytisch isomerisiert. Die eingetretene Hydroisomerisierung wurde durch Kennzahlen in Tabelle 1 belegt.

30 Das Hydroisomerisat ist weiß, geruchlos und leicht klebrig und unterscheidet sich damit deutlich von dem spröd-harten Einsatzprodukt. Der Iso-Alkan-Anteil ist um ca. das 6-fache erhöht, was durch den erhöhten Penetrationswert, den verring-

teren kristallinen Anteil und die abgesenkte Schmelzeenthalpie belegt wird. Das so hergestellte synthetische, mikrokristalline Paraffin ist entsprechend seinen Kennwerten zwischen einem plastischen und einem hartem Mikrowachs auf Erdölbasis einzuordnen. Mit dem Hydroisomerisat wurde somit ein Paraffin mit ausgeprägter mikrokristalliner Struktur erhalten, dessen C-Kettenlängenverteilung anhand der Kohlenstoffatome mit 23 bis 91 in etwa der des Einsatzproduktes mit 27 bis 95, jedoch eben verschoben zu kleineren Kettenlängen hin, entspricht. Die Kettenlänge wurde durch Gaschromatografie bestimmt.

Beispiel 2:

Ein FT-Paraffin mit einem Erstarrungspunkt bei 70 ° C wurde mit Wasserstoff bei einem Druck von 5 MPa (50 bar) einer Temperatur von 250 ° C und einem v/vh-Verhältnis von 0,3 katalytisch isomerisiert. Die eingetretene strukturelle Umwandlung wurde durch die Kennzahlen in der Tabelle belegt.

Das Hydroisomerisat ist weiß und geruchlos sowie pastös und leicht klebrig. Der iso-Alkan-Anteil ist um das ca. 5-fache erhöht. Der hohe Isomerisierungsgrad findet seinen Ausdruck in dem deutlich erhöhten Penetrationswert, dem verringerten kristallinen Anteil und der abgesenkten Schmelzenthalpie. Das so erhaltene mikrokristalline Paraffin hat eine ähnliche allerdings etwas verkleinerte C-Kettenlänge wie das FT-Paraffin, was anhand der Kohlenstoffatome deutlich wird: 23 bis 42 beim Hydroisomerisat und 25 bis 48 beim FT-Paraffin. Das so hergestellte synthetische mikrokristalline Paraffin ist entsprechend seinen Kennwerten einem auf Erdölbasis gewonnenen weichplastischen mikrokristallinen Paraffin vergleichbar.

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die FT-Paraffine, die überwiegend aus n-Alkane bestehen und eine feinkristalline Struktur sowie eine spröde-harte Konsistenz aufweisen, in nicht fließende, pastöse oder

5 feste Paraffine umgewandelt wurden, die niedriger Schmelztemperaturen als die Einsatzprodukte aufweisen. Diese Paraffine zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an verzweigten Alkanen aus und weisen infolgedessen eine mikrokristalline Struktur mit deutlich verringertem Kristallisationsgrad sowie eine plastische bis leicht klebrige Konsistenz auf. Bei den verzweigten Alkanen handelt es sich über-
wiegend um Methyl-Alkane, wobei die Methyl-Gruppen vorzugsweise in der 2-, 3-, 4- oder 5-Position auftritt. Im geringen Maße wurden auch mehrfach Methyl-
verzweigte Alkane gebildet.

10 Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2, verglichen auch mit dem Einsatzprodukt sind in der beigefügten Tabelle 1 zusammengestellt.

15 Beispiel 3:

Es wurde ein Katalysator (zylinderförmiges Extrudat, Durchmesser 1,5 mm, Länge ca. 5 mm) unzerkleinert eingesetzt. In das Reaktorrohr (Gesamtvolumen 172 ml, Innendurchmesser 22 mm) wurden 92 ml Katalysator unverdünnt eingefüllt. Die Katalysatorzone wurde auch mit dem Erdmaterial überschichtet. Ein Thermoelement wurde so im Reaktor positioniert, dass die Temperatur in einer Tiefe von 2 cm und 17 cm der Katalysatorschüttung gemessen wurde. Die Katalysatoren waren getrocknet und aktiviert (durch hohe Temperatur wird Wasser ausgetrieben und Platin reduziert).

30 Als Paraffin-Einsatzprodukt wurde ein FT-Paraffin C80 (Erstarrungspunkt 81 ° C, Masse-Verhältnis n-/iso-Paraffine: 93,9/6,1) verwendet. Der Ölgehalt des Ausgangsproduktes betrug 0,5 %. Der Nadelpenetrationswert 6,0.

35 Die Versuche wurden bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar durchgeführt.

Es wurde folgende Ergebnisse erzielt: Bei 260 ° C und 0,96 v/vh erhöhte sich der iso-Anteil (MA.-%) von 6,1 (FT-Paraffin) auf 42 (Hydroisomerisat). Der Erstarrungspunkt war 77 ° C, der Ölgehalt 18,8 %. Der Nadelpenetrationswert 32.

5

Der Katalysator war ein Platinkatalysator auf β - Zeolith. β -Zeolithen wird auf die Literaturstelle „Atlas of Zeolithe Structure-Typs“, Elsevier Fourth Revised Edition, 1996, hingewiesen.

10

Zu diesem Beispiel erhaltene Gaschromatogramme sind als Anlage beigefügt.

15

Im Unterschied zu den aus der Erdöl gewonnenen mikrokristallinen Paraffinen enthalten die durch die erfindungsgemäße Hydroisomerisierung hergestellten vollsynthetischen mikrokristallinen Paraffine keine stark verzweigten iso-Alkane, keine zyklischen Kohlenwasserstoffen (Naphthene) und insbesondere keine Aromaten sowie Schwefel-Verbindungen. Sie entsprechen damit höchsten Reinheitsanforderungen für mikrokristalline Paraffine und sind damit hervorragend prädestiniert für den Einsatz in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie sowie zur Verpackung und Konservierung in der Lebensmittelindustrie.

20

25

30

35

Tabelle: Kennwerte von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten

Kennwerte	Einheit	Meß- methode	Beispiel 1		Beispiel 2	
			FT- Paraffin	Hydroiso- -merisat	FT- Paraffin	Hydroiso- -merisat
Erstarrungs- punkt	° C	DIN ISO 2207	97,0	86,5	71,5	61,5
Penetration N bei 25 ° C	0,1 mm	DIN 51579	2	42	13	98
Schmelzent- halpine	J/g	ASTM D4419	221	127	195	120
kristalline Anteile	MA.-%	Röntgen- beugungs- analyse	70,7	43,5	62,4	38,8
Gewichtsver- hältnis n/iso- Alkane	%	Gaschro- matografie	88/12	37/63	91/9	43/57
Ölgehalt (MIBK)	MA.-%	ASTM D721- 87 (modifiziert)	0,66	14,6	0,4	23,1

ANSPRÜCHE

1. Mikrokristallines Paraffin, herstellbar durch katalytische Hydroisomerisierung bei Temperaturen oberhalb von 200° C aus FT-Paraffinen mit C-Kettenlängenverteilung im Bereich von 20 bis 105.
2. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass es bei 25 ° C nicht flüssig ist, sondern zumindest pastös mit einer Nadelpenetration von weniger als 100×10^{-1} mm, gemessen nach DIN 51579.
3. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass es frei von aromatischen heterozyklischen Verbindungen ist.
4. Mikrokristallines Paraffin nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der iso-Alkane größer als der der n-Alkane ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines mikrokristallinen Paraffins insbesondere eines mikrokristallinen Paraffins nach einem der Ansprüche 1 bis 4, durch katalytische Hydroisomerisierung durch
 - A. Einsatz von FT-Paraffinen als Ausgangsmaterial mit Kohlenstoff-Atomen im Bereich von 20 bis 105 und
 - B. Verwendung eines Katalysators
 - C. Anwendung einer Prozess-Temperatur von mehr als 200 ° C und

D. Einwirkung von Druck in Gegenwart von Wasserstoff

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Katalysators auf der Basis eines Zeolithen, vorzugsweise β -Zeolithen mit einer Porengröße zwischen 0,50 und 0,80 nm als Trägermaterial und eines Metalls der 8. Nebengruppe als aktive Komponente.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur gearbeitet wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 7 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch eine Prozess-Temperatur von 200 bis 300 ° C.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 2 bis 20 MPa beträgt.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 3 bis 8 MPa beträgt.
- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch eine Prozesstemperatur von 230 bis 270 ° C.
- 35 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch ein Feed-Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin

von 100 : 1 bis 1.000 : 1 Nm³ pro m³.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch ein Feed-Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 250 : 1 bis 600 : 1 Nm³ pro m³.

5

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass die mit einer Belastung von 0,1 bis 2,0 v/vh, bevorzugt 0,2 bis 0,8 v/vh gearbeitet wird.

10

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 14, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Porengröße zwischen 0,55 bis 0,76 nm aufweist.

15

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 15, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Hydriermetallkomponente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweist.

20

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 16, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Hydriermetall Platin aufweist.

25

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 17, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Platinanteil des Katalysators 0,1 bis 2,0 MA.-% bevorzugt 0,4 bis 1,0 MA.-% beträgt, bezogen auf den bei 800 ° C geglühten Katalysator.

30

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 18, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass das FT-Paraffin in einem Erstarrungspunkt-Bereich von 70 bis 105 ° C, bevorzugt mit Erstarrungspunkt

35

ten von 70, 80, 95 oder 105 ° C eingesetzt wird.

20. Verwendung der mikrokristallinen Paraffine nach den Ansprüchen 1
bis 4 sowie die nach den Verfahrensansprüchen 5 bis 9 hergestellten
mikrokristallinen Paraffine im pharmazeutischen oder kosmetischen
Bereich oder in der Lebensmittel-Industrie.

5

10

15

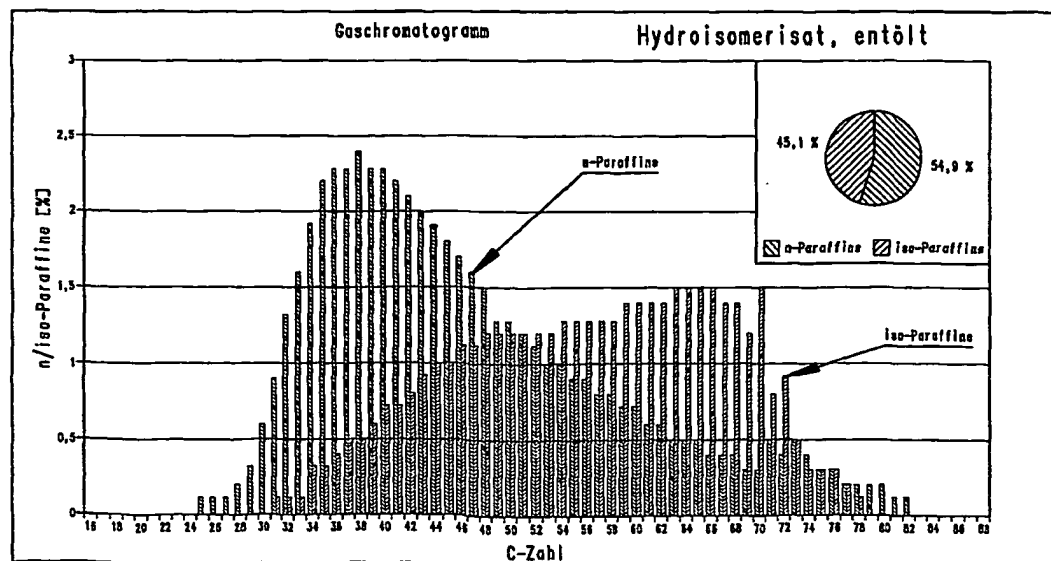
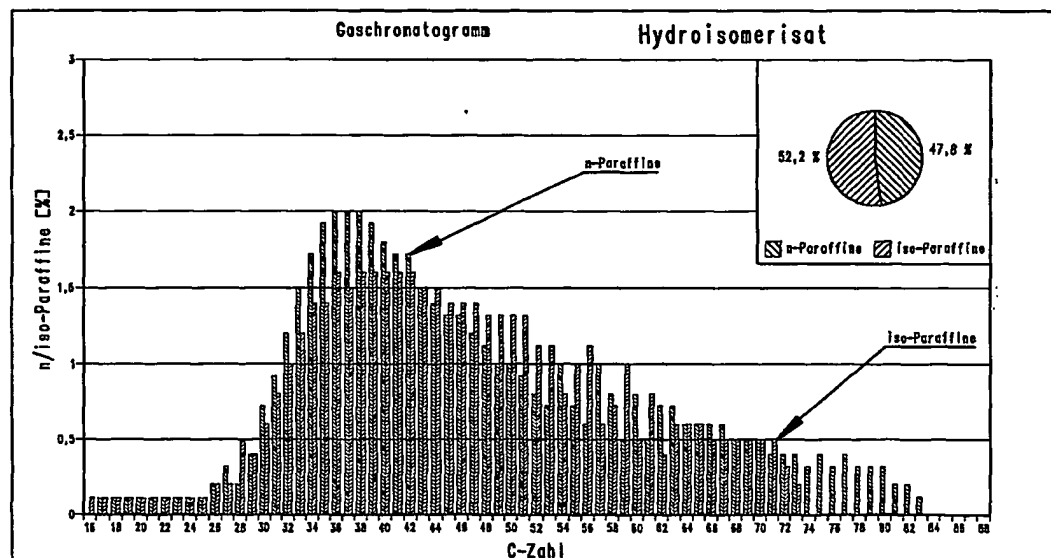
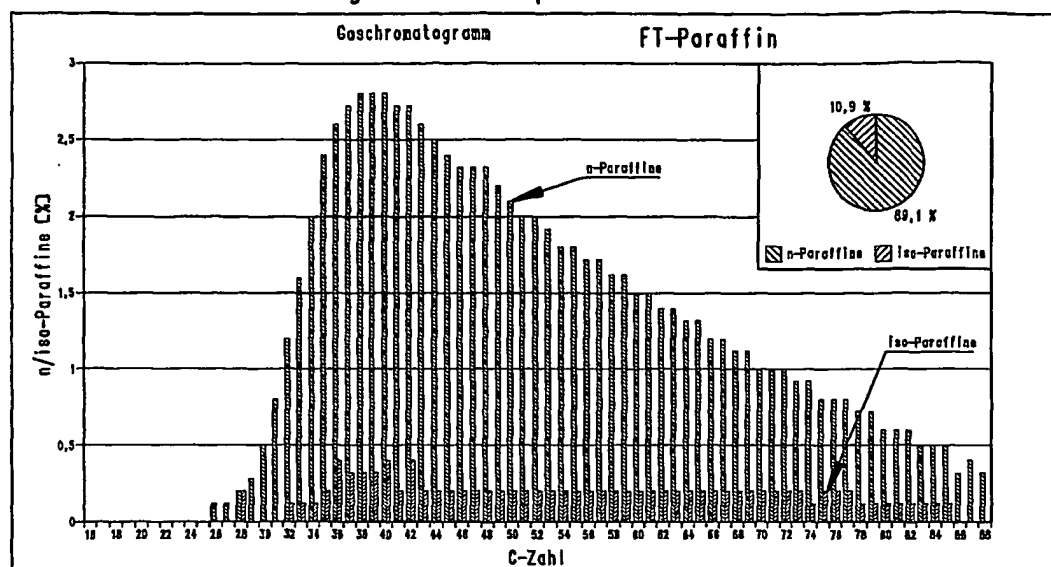
20

25

30

35

Gaschromatogramme Beispiel 3



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Dezember 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/096842 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C10G 45/58**,
73/44

(74) Anwälte: **MÜLLER, Enno** usw.; Rieder & Partner, Cor-
neliusstrasse 45, 42329 Wuppertal (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/05970**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2002 (31.05.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 26 516.6 30. Mai 2001 (30.05.2001) **DE**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **SCHÜMANN SASOL GMBH** [DE/DE];
Worthdamm 13-27, 20457 Hamburg (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **MATTHÄI,**
Michael [DE/DE]; Matthias-Claudius-Str. 57, 24558
Henstedt-Ulzburg (DE). **HILDEBRAND, Günter**
[DE/DE]; Breitscheidstrasse 12, 06729 Rehmsdorf (DE).
SCHULZE-TRAUTMANN, Helmuth [DE/DE]; Ap-
puhnstr. 18, 22609 Hamburg (DE). **BUTZ, Thorsten**
[DE/DE]; Hohenwischer Str. 145, 21129 Hamburg (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 13. November 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **MICROCRYSTALLINE PARAFFIN**

(54) Bezeichnung: **MIKROKRISTALLINES PARAFFIN**

(57) Abstract: The invention relates to a novel and completely synthetic microcrystalline paraffin, said paraffin being obtained in a simple manner and with a high yield by the catalytic hydromerisation of paraffin FT comprising 20 to 105 carbon atoms. Said paraffins can be pasty to solid at room temperature and have a higher percentage of iso-paraffins than n-paraffins. Since they do not contain aromatic compounds they are particularly suitable for use in the pharmaceutical, cosmetic and food industries.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein neues, vollsynthetisches, mikrokristallines Paraffin beschrieben, das durch katalytische Hydromerisierung von FT-Paraffinen mit 20 bis 105 Kohlenstoffatomen auf einfache Weise und mit hohen Ausbeuten erhalten werden kann. Sie sind bei Raumtemperatur pastös bis fest und haben einen höheren Anteil an iso-Paraffinen als an n-Paraffinen. Sie enthalten keine Aromaten. Daher eignen sie sich insbesondere für pharmazeutische und kosmetische Anwendungen sowie in der Lebensmittelindustrie.

WO 02/096842 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/EP 02/05970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10G45/58 C10G73/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01 74969 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 11 October 2001 (2001-10-11) page 2, paragraph 1; claims 1-19; tables 1,2 page 5, paragraph 1 page 6, paragraph 2 page 7, paragraph 2 page 8, paragraph 2 ----	1-20
X	EP 0 435 619 A (MOBIL OIL CORP) 3 July 1991 (1991-07-03) claims 6-19 Y claims 1-6; tables 3,5 ----	1-5
Y	US 4 419 220 A (LAPIERRE RENE B ET AL) 6 December 1983 (1983-12-06) page 2, paragraphs 1,2; examples 1-3 ----- -/--	6-20
Y		6-19



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 2003

Date of mailing of the international search report

05/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gilliquet, J-N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: Application No
PCT/EP 02/05970

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 904 834 A (LEENHOUTS WILLEM PIETER ET AL) 18 May 1999 (1999-05-18) claim 1; examples 1,2 -----	20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern I Application No

PCT/EP 02/05970

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0174969	A	11-10-2001	AU 5386201 A EP 1268712 A2 NO 20024807 A WO 0174969 A2	15-10-2001 02-01-2003 04-10-2002 11-10-2001
EP 0435619	A	03-07-1991	US 4995962 A AU 627969 B2 AU 6856590 A CA 2032891 A1 EP 0435619 A1 JP 4136092 A	26-02-1991 03-09-1992 04-07-1991 30-06-1991 03-07-1991 11-05-1992
US 4419220	A	06-12-1983	AT 19528 T AU 562743 B2 AU 1437583 A BR 8302598 A CA 1201672 A1 DE 3363258 D1 DK 220183 A ,B, EP 0095303 A1 ES 8500314 A1 FI 831725 A ,B, GR 78846 A1 IN 157934 A1 JP 1904856 C JP 6031335 B JP 59036194 A KR 9005095 B1 MY 24387 A NO 831716 A NZ 204089 A PH 18304 A PT 76705 A ,B SG 77186 G US 4501926 A US 4518485 A ZA 8303585 A	15-05-1986 18-06-1987 24-11-1983 17-01-1984 11-03-1986 05-06-1986 19-11-1983 30-11-1983 01-01-1985 19-11-1983 02-10-1984 26-07-1986 08-02-1995 27-04-1994 28-02-1984 19-07-1990 31-12-1987 21-11-1983 14-03-1986 29-05-1985 01-06-1983 27-02-1987 26-02-1985 21-05-1985 24-12-1984
US 5904834	A	18-05-1999	AU 692322 B2 AU 3844595 A CA 2203407 A1 DE 69515178 D1 DE 69515178 T2 WO 9612778 A1 EP 0788534 A1 JP 10507485 T ZA 9508983 A	04-06-1998 15-05-1996 02-05-1996 30-03-2000 24-08-2000 02-05-1996 13-08-1997 21-07-1998 21-05-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10G45/58 C10G73/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C10G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 01 74969 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Seite 2, Absatz 1; Ansprüche 1-19; Tabellen 1,2 Seite 5, Absatz 1 Seite 6, Absatz 2 Seite 7, Absatz 2 Seite 8, Absatz 2 ---	1-20
X	EP 0 435 619 A (MOBIL OIL CORP) 3. Juli 1991 (1991-07-03) Ansprüche 6-19 ---	1-5
Y	Ansprüche 1-6; Tabellen 3,5 ---	6-20
Y	US 4 419 220 A (LAPIERRE RENE B ET AL) 6. Dezember 1983 (1983-12-06) Seite 2, Absätze 1,2; Beispiele 1-3 ---	6-19
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gilliquet, J-N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter : Aktenzeichen

PCT/EP 02/05970

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 904 834 A (LEENHOUTS WILLEM PIETER ET AL) 18. Mai 1999 (1999-05-18) Anspruch 1; Beispiele 1,2 -----	20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter s Aktenzeichen

PCT/EP 02/05970

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0174969	A	11-10-2001	AU 5386201 A 15-10-2001
		EP 1268712 A2 02-01-2003	
		NO 20024807 A 04-10-2002	
		WO 0174969 A2 11-10-2001	
EP 0435619	A	03-07-1991	US 4995962 A 26-02-1991
		AU 627969 B2 03-09-1992	
		AU 6856590 A 04-07-1991	
		CA 2032891 A1 30-06-1991	
		EP 0435619 A1 03-07-1991	
		JP 4136092 A 11-05-1992	
US 4419220	A	06-12-1983	AT 19528 T 15-05-1986
		AU 562743 B2 18-06-1987	
		AU 1437583 A 24-11-1983	
		BR 8302598 A 17-01-1984	
		CA 1201672 A1 11-03-1986	
		DE 3363258 D1 05-06-1986	
		DK 220183 A ,B, 19-11-1983	
		EP 0095303 A1 30-11-1983	
		ES 8500314 A1 01-01-1985	
		FI 831725 A ,B, 19-11-1983	
		GR 78846 A1 02-10-1984	
		IN 157934 A1 26-07-1986	
		JP 1904856 C 08-02-1995	
		JP 6031335 B 27-04-1994	
		JP 59036194 A 28-02-1984	
		KR 9005095 B1 19-07-1990	
		MY 24387 A 31-12-1987	
		NO 831716 A 21-11-1983	
		NZ 204089 A 14-03-1986	
		PH 18304 A 29-05-1985	
		PT 76705 A ,B 01-06-1983	
		SG 77186 G 27-02-1987	
		US 4501926 A 26-02-1985	
		US 4518485 A 21-05-1985	
		ZA 8303585 A 24-12-1984	
US 5904834	A	18-05-1999	AU 692322 B2 04-06-1998
		AU 3844595 A 15-05-1996	
		CA 2203407 A1 02-05-1996	
		DE 69515178 D1 30-03-2000	
		DE 69515178 T2 24-08-2000	
		WO 9612778 A1 02-05-1996	
		EP 0788534 A1 13-08-1997	
		JP 10507485 T 21-07-1998	
		ZA 9508983 A 21-05-1996	